

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 896 990 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

17.02.1999 Bulletin 1999/07

(51) Int. Cl.⁶: **C09D 151/06**

(21) Numéro de dépôt: 97401885.5

(22) Date de dépôt: 05.08.1997

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(72) Inventeurs:

- Feret, Bruno
92300 Lavallois-Perret (FR)
- Betremieux, Isabelle
27170 Beaumontel (FR)

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.

92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(54) Vernis de surimpression

(57) On réalise des vernis de surimpression d'excellente qualité, en particulier de résistance à l'eau, en les composant avec un latex mixte résultant de la polymérisation radicalaire d'une dispersion de monomères hydrophobes au sein d'une solution aqueuse de résine styrène-anhydride maléique de faible masse moléculaire et à teneur modérée en résine styrène-anhydride maléique.

EP 0 896 990 A1

Description

[0001] Le domaine de la présente invention est celui des vernis de surimpression.

[0002] On désigne sous ce nom des compositions de surfacage destinées à apporter aux surfaces traitées, par exemple les papiers ou cartons imprimés ou non, une meilleure résistance aux agents extérieurs, en particulier une meilleure résistance aux frottements, à l'humidité et à la température, voire un meilleur aspect, par exemple le brillant. Parmi les solutions que l'industrie a retenues, on trouve les compositions aqueuses basées sur des latex mixtes du type polymères styrène/acrylate (SMA) - résines styrène-anhydride maléique.

[0003] La demande de brevet européen EP-A-675177 (Goodrich), divulgue ainsi des latex coeur-coquille résultant de la polymérisation de mélanges de monomères hydrophobes, tels que le méthacrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et le styrène au sein d'une solution aqueuse de résine styrène-anhydride maléique, résine rendue soluble par salification avec une base azotée volatile, en pratique l'ammoniaque.

[0004] On vient de trouver maintenant qu'on pouvait formuler des vernis de surimpression particulièrement performants en les basant sur des latex mixtes présentant le faisceau de caractéristiques suivantes :

- la résine styrène-anhydride maléique est une résine de faible masse moléculaire, comprise entre 500 et 5.000, et d'indice d'acide tout au plus égal à 500,
- la proportion pondérale de ladite résine styrène-anhydride maléique par rapport à l'ensemble résine / copolymères de monomères hydrophobes est comprise entre 5 et 50%,
- la température de transition vitreuse des copolymères de monomères hydrophobes est inférieure à 30°C.

[0005] On fabrique les latex mixtes selon un procédé connu en soi, qui consiste à former une solution de résine styrène-anhydride maléique par dissolution à chaud ou à tiède de la résine dans l'eau en présence d'ammoniaque ou d'une base azotée volatile, puis d'y disperser le mélange de monomères hydrophobes, dont la polymérisation radicalaire est menée de façon classique en présence d'amorceurs hydrosolubles tels que le persulfate d'ammonium, de potassium ou de sodium ou encore en présence de peroxyde d'hydrogène et de catalyseurs rédox. La température de polymérisation est comprise entre 40 et 90°C, de préférence entre 65 et 85°C. La concentration en matières solides est comprise entre 20 et 60%. La polymérisation peut se faire selon un procédé à réacteur fermé ou en semi-continu. Dans le premier cas, les monomères ainsi que l'amorceur sont introduits en totalité dans la solution de l'oligomère, dès le début de la polymérisation et le milieu est maintenu en température et sous agitation pendant une durée pouvant varier de 2 à 4 heures. Dans le second cas, deux pompes doseuses permettent d'introduire de façon continue, l'une, le mélange de monomères, l'autre, la solution d'amorceur, dans la solution de polymère maintenue sous agitation et en température. La durée d'addition des monomères et de l'amorceur est comprise entre 30 minutes et 4 heures suivant la quantité et la nature des monomères à introduire. A la fin des coulées, le milieu est maintenu sous agitation et en température pendant une durée pouvant varier de 0 à 4 heures.

[0006] La résine styrène-anhydride maléique peut avantageusement être une résine partiellement estérifiée par un alcool linéaire ou ramifié, avec une chaîne hydrocarbonée ayant de un carbone (méthanol) à 18 carbones, ou par des mélanges de tels alcools.

[0007] Les monomères hydrophobes sont des monomères polymérisables du fait de l'existence dans leur molécule d'une insaturation de type éthylénique ou acrylique. Parmi les monomères utiles pour l'invention, on cite en particulier, mais de façon non limitative, le styrène ou ses dérivés et les esters (méth)acryliques. Ces monomères sont utilisables seuls ou en mélanges composés pour atteindre un copolymère doué de la température de transition vitreuse souhaitée. Cet ajustement se fait selon les règles connues de l'homme du métier. La qualification qui a été donnée d'hydrophobe s'entend, comme d'ordinaire dans ces produits, non pas de tel comonomère en particulier, mais de la globalité de la composition. On peut donc trouver des compositions de comonomère, et ce sera le cas dans les exemples, avec une faible proportion de monomère non spécifiquement hydrophobes, voir même franchement hydrophiles, qui sont communément introduits dans ces mélanges pour ajuster la température de transition vitreuse (Tg) ou la stabilité du latex.

[0008] Les vernis de surimpression selon l'invention sont des compositions comprenant de 30 à 90 % de latex mixte et de 5 à 20 % d'émulsions de cires de polyéthylène. Ils permettent de parvenir à un compromis très intéressant entre deux propriétés cependant contradictoires de la composante résineuse, l'augmentation de la dureté du film final, au prix d'une sensibilité néanmoins acceptable à l'eau provenant de son hydrophilie. Les vernis de surimpression réalisés selon l'invention trouvent leur application dans les papiers pré-imprimés, les cartonnages rigides pour emballages, y compris celui des denrées alimentaires, les sacs multicouches, la vaisselle en papier, les emballages pour produits à chauffer sous micro-ondes, les couvertures de magazines et les papiers glacés.

[0009] Les exemples qui suivent feront mieux comprendre l'invention.

EXEMPLES

[0010] Dans les exemples qui suivent, les latex ont été caractérisés par des tests dont on donne une description ci-après.

- 5 [0011] La masse moléculaire de la résine a été déterminée par GPC dans un milieu solvant tétrahydrofurane + 5% acide acétique sur des colonnes chromatographiques de type "PL-Gel".
- [0012] Les tailles de particules ont été mesurées sur appareil Coulter N4SD.
- [0013] Les viscosités ont été mesurées à 23°C sur un viscosimètre BROOKFIELD RV.
- 10 [0014] L'estimation de la résistance à la température est un test visuel qui consiste à exposer un carton revêtu de vernis de surimpression pendant 10 secondes sur une plaque métallique chauffée à 200°C et à en observer l'altération.
- [0015] La mesure de brillant sous un angle de 60° a été effectuée selon la norme ASTM D-523.
- [0016] La résistance à l'eau est évaluée soit à l'aide du test COBB, soit usuellement par dépôt d'une goutte d'eau sur la surface vernie et suivi de l'évolution de l'aspect après 15 secondes et 1 minute.

15 **EXEMPLE 1** : fabrication de latex mixtes

Latex a) selon l'invention (latex à 30% de SMA)

- 20 [0017] Dans un réacteur tricol en verre d'une capacité de 3 litres, muni d'une agitation mécanique, on introduit dans l'ordre, 240 g d'une résine copolymère de styrène et d'anhydride maléique de Mn = 1600, d'indice d'acide compris entre 465 et 495, 1100 g d'eau déminéralisée et 136,8 g d'ammoniaque à 28 % dans l'eau. L'ensemble des réactifs est chauffé à 60°C et maintenu sous agitation jusqu'à la dissolution du copolymère de faible masse à effet dispersant. On porte la solution à 85°C, puis ajoute sous azote et agitation, un mélange de 207,2 g de styrène, 341,6 g d'acrylate de butyle, 5,6 g d'acide acrylique et 5,6 g d'acrylamide et un mélange d'une solution de 10 g de (NH₄)₂S₂O₈ dans 200 g
- 25 d'eau, en procédant en continu, comme indiqué plus haut, pendant deux heures à l'aide de pompes doseuses dans la solution de copolymère préparée précédemment, à 85°C. Le milieu réactionnel est maintenu encore 2 heures à 85°C, puis refroidi sous faible agitation.

[0018] On obtient un latex dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 30 Extrait sec = 45,6 %
 Viscosité Brookfield à 23°C = 1000 mPa.s
 pH = 9
 Diamètre moyen des particules = 70 nm

35 **Latex b) : latex mixte selon l'art antérieur (latex à 65% de SMA).**

- [0019] Dans un réacteur tricol en verre d'une capacité de 3 litres, muni d'une agitation mécanique, on introduit dans l'ordre 520 g d'une résine copolymère de styrène et d'anhydride maléique de Mn = 1600, d'indice d'acide compris entre 465 et 495, 840,4 g d'eau déminéralisée et 296,4 g d'ammoniaque à 28 % dans l'eau. L'ensemble des réactifs est
- 40 chauffé à 60°C et maintenu sous agitation jusqu'à la dissolution du copolymère de faible masse à effet dispersant. On porte la solution à 85°C, puis ajoute sous azote et agitation, un mélange de 103,6 g de styrène, 170,8 g d'acrylate de butyle, 2,8 g d'acide acrylique et 2,8 g d'acrylamide et un mélange d'une solution de 5 g de (NH₄)₂S₂O₈ dans 200 g d'eau, en procédant en continu pendant deux heures à l'aide de pompes doseuses dans la solution de polymère préparée précédemment, à 85°C. Le milieu réactionnel est maintenu encore 2 heures à 85°C, puis refroidi sous faible agitation.
- 45

[0020] On obtient un latex dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Extrait sec = 45,6 %
 pH = 9
- 50 Diamètre moyen des particules = 66 nm

EXEMPLE 2 : formulations de vernis de surimpression

- [0021] On formule une composition de vernis de surimpression essentiellement basés sur des latex mixtes et une
- 55 émulsion de cire de polyéthylène, suivant la formule (parties en poids)

Latex mixte	76
Emulsion de cire de polyéthylène	8
Agent de résistance thermique (ZnO)	3
Agent de nivellement (éther de glycol)	4
Ammoniaque à 28%	1,2
Eau	7,7

[0022] Un vernis a) est obtenu à partir du latex mixte a) de l'exemple 1, le vernis b) à partir du latex mixte b) du même exemple.

EXEMPLE 3 : performances comparées des vernis de surimpression

[0023] Chacun des vernis de l'exemple 2 (verniss a, vernis b) a été appliqué sur une feuille de carton à l'aide d'un tire-film à base rodée et séché à 175°C pendant 1 minute. On a mesuré ou observé la tenue thermique, le brillant et la résistance à l'eau selon les test décrits plus haut. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Vernis	Tenue thermique	Brillant à 60°	Résistance à l'eau
a	Bon	69	Mauvais
b	Bon	71	Bon

Revendications

1. Vernis de surimpression comportant essentiellement un latex mixte résultant de la polymérisation radicalaire d'une dispersion de monomères hydrophobes au sein d'une solution aqueuse de résine styrène-anhydride maléique rendue alcaline par de l'ammoniaque ou une base azotée volatile et une émulsion de cire de polyéthylène, caractérisé en ce que dans le latex mixte la résine styrène-anhydride maléique est une résine de masse moléculaire comprise entre 500 et 5.000 et d'indice d'acide tout au plus égal à 500 et que la proportion pondérale de ladite résine styrène-anhydride maléique par rapport à l'ensemble résine / copolymères de monomères hydrophobes est comprise entre 5 et 50%.
2. Vernis de surimpression selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine styrène-anhydride maléique est partiellement estérifiée par un alcool linéaire ou ramifié avec une chaîne hydrocarbonée ayant de un carbone (méthanol) à 18 carbones, ou par des mélanges de tels alcools



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 97 40 1885

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A, D	EP 0 675 177 A (THE B.F. GOODRICH CO.) ---	1, 2	C09D151/06
A	EP 0 194 687 A (S.C. JOHNSON & SON, INC.) -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C09D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 janvier 1998	Examineur Glikman, J-F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			